

Nouvel agent de couplage silice-SBR*

J.-A. LAFFITTE (ATOFINA) ET P. LUGEZ (MLPC) © Le Vultac TB7 combine à la fois les qualités d'un agent de vulcanisation sans générateur de nitrosamines à celles d'un agent de couplage silice-SBR.

Les pneus verts, qui permettent une économie substantielle de carburant, sont actuellement obtenus en remplaçant le noir de carbone dans la bande de roulement, par de la silice, dite charge blanche, renforçante. Contrairement au noir de carbone, qui s'incorpore facilement de manière homogène dans l'élastomère, la silice est difficile à disperser et de plus il est connu que celle-ci ne se lie pas naturellement avec l'élastomère. Un agent de couplage est donc nécessaire.

De nombreux agents de couplage ont été décrits ; Parmi ceux-ci les organoxysilanes polysulfurés occupent une grande place (références 1 à 3), avec en particulier le tétrasulfure de bis-triethoxysilylpropyle (en abrégé TESPT), qui est actuellement le plus utilisé.

Atofina a pu montrer qu'en remplaçant partiellement le TESPT, par un

poly-tert-alkylphenol polysulfure et plus particulièrement le poly-ter-butylphenol disulfure (nom de marque Vultac TB7 chez Atofina) dans une formulation à base de silice comme charge renforçante, on retrouve des propriétés analogues à celles obtenues avec le TESPT, pour un coût de formulation nettement inférieur, dans la mesure où le prix des poly-ter-alkylphenol est 30 à 50 % inférieur à celui du TESPT.

PRÉSENTATION DU VULTAC TB7 ET ANALOGIE DE STRUCTURE AVEC LE Si69

Le Vultac TB7 Atofina est un agent de vulcanisation non générateur de nitrosamine (figure 1).

Il a aussi un effet tackifiant notable, favorable à la confection d'un pneumatique.

Les caractéristiques du Vultac TB7 sont les suivantes :

– Présentation : pastille ;

– Teneur en soufre : 30,5 % poids ;

– Point de ramollissement : 105 °C ;

– Conditionnement : boîte 25 kg net ou big bag 900 kg net. L'analogie de structure avec

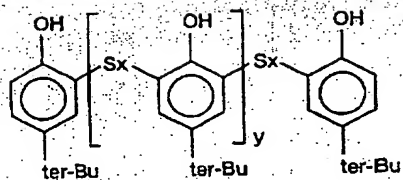
l'agent de couplage silice-caoutchouc TESPT est la suivante :

– Il a été démontré que l'accrochage sur la silice se fait par le groupe triethoxysilyl du TESPT [4] et on peut supposer que les groupes OH du Vultac TB7 jouent ce même rôle. Cependant contrairement au TESPT, où une liaison covalente se forme entre son atome de Silicium et la silice, le Vultac TB7 lui pourrait s'accrocher par liaison hydrogène. – Il a aussi été démontré que l'accrochage sur le caoutchouc du TESPT se fait par l'intermédiaire du groupe tétrasulfure et on peut supposer que les différents groupes polysulfures du Vultac TB7 jouent ce même rôle.

STRATÉGIE DE L'ÉTUDE ET DESCRIPTION DES TESTS

Une étude expérimentale a été lancée à partir d'un mélange S-SBR/silice précipitée inspirée du brevet Michelin [1], en faisant varier les proportions des deux composants Vultac TB7/TESPT et en ajustant les conditions de réaction de couplage, notamment le « traitement à chaud ». L'optimisation a été définie en mesurant les différentes propriétés caractéristiques suivantes et en les comparant à celles obtenues avec le TESPT seul à 6,4 parts comme dans le brevet Michelin [1].

Figure 1 – Structure du Vultac TB7 Atofina



avec x moyen = 2.1 et y moyen = 5

* Conférence Aficep présentée le 18 juin 2003

BEST AVAILABLE COPY

Tableau 1 - Formulation testée inspirée du brevet Michelin

	Référence	Essais
SBR Buna VSL 5525-1	103,12	103,12
BR 1220	25	25
Silice Zéosil 1165 MP	80	80
Huile Mobilsol K	4,38	4,38
ZnO neige B	2,5	2,5
Ac. Stéarique	2,5	2,5
Antiox 6PPD	2	2
Antilux 500	1,5	1,5
S m300	1,4	1,4
CBS	1,7	1,7
DPG	2	2
Agent de couplage (pce)		
TESPT	6,4	1, 2 ou 3*
Vultac TB7	0	5, 4 ou 3*

* la somme des pce TESPT + Vultac TB7 est toujours égale 6 pce.

● Sur le mélange non vulcanisé.

La viscosité Mooney avec comme objectif celle obtenue avec le TESPT seul. La résistance mécanique à cru, qui permet de détecter une éventuelle pré-réticulation du mélange par le Vultac TB7. La courbe de vulcanisation à 170 °C sur ODR.

● Sur mélange vulcanisé.

- Les propriétés mécaniques, en particulier le rapport des contraintes 300 et 100 % (C300/100), dont la valeur élevée est caractéristique d'un couplage efficace silice/élastomère ;
- La dureté ;
- Les caractéristiques dynamiques à savoir la tangente Delta aux différentes fréquences 1 Hz, 10 Hz (fréquence de la bande de roulement à 80 km/heure) et 100 Hz et aux différentes températures – 60 °C, 0 °C et + 60 °C, qui témoignent respectivement, de la résistance à l'usure, de l'adhérence sur sol mouillé et de la résistance au roulement [5].
- L'abrasion sur tambour tournant.

MISE EN ŒUVRE DES MÉLANGES

Les mélanges ont été effectués dans un mélangeur interne de 2 litres de type Banbury, en essayant de se

rapprocher des conditions industrielles.

Le traitement à chaud est conduit au cours de la 1ère phase de travail, sur des durées de 1.5 mn ou de 4 min à 145 °C (température de sonde), qui permet une réaction de couplage optimale.

La formulation testée inspirée du brevet Michelin [1] se trouve dans le tableau 1.

RÉSULTATS

● **Influence de la durée de traitement à chaud.** Le temps de traitement à chaud a une incidence économique importante sur la productivité de la ligne de mélangeage et nous avons donc regardé l'effet de la réduction de la durée de traitement sur le rapport C 300/100. Le cycle de mélangeage est le suivant :

- t = 0 : incorporation des polymères ;
- t = 1 mn : incorporation de 3/4 silice, agents de couplage ;
- t = 3 mn, , incorporation de 1/4 silice, antiox, ZnO, stear. ac., huile ;
- t = 5 mn : nettoyage piston et début de traitement à chaud à 145 °C ;
- t = 9 mn : tombée.

Les résultats expérimentaux du temps de traitement sont les suivants :

– pour la référence 6.4 pouces TESPT, un ratio C300/100 de 4,9 avec une durée de traitement de 4 mn ;

– pour le mélange 4 pouces Vultac TB7/2 pouces TESPT et des durées de traitement de 1.5 mn ou de 4 mn, on obtient respectivement un ratio C300/100 de 4,1 et 4,4.

Commentaires : Avec le système Vultac TB7 / TESPT, on note un effet de renforcement du même niveau qu'avec la référence, le TESPT seul. Ce renforcement peut traduire un effet de couplage du même ordre de grandeur.

Il apparaît qu'un temps de traitement très court permet d'obtenir un couplage acceptable.

Des temps intermédiaires n'ayant pas été testés, il a été décidé pour le reste de l'étude de faire un traitement à chaud systématique de 4 min.

● **Influence du rapport Vultac TB7/TESPT.** Nous avons étudié l'influence du rapport Vultac TB7/TESPT sur les propriétés mécaniques du mélange non vulcanisé (résistance à cru), sur ses propriétés rhéologiques (viscosité Mooney) et sur ses propriétés rhéométriques (courbe de vulcanisation).

Sur le mélange vulcanisé, nous avons ensuite regardé les propriétés mécaniques et dynamiques (tangente delta).

Ces expériences ont été menées avec un traitement à chaud de 4 min à 145 °C durant la première phase de mélangeage en mélangeur interne 2 litres de type Banbury.

On constate que le mélange Vultac TB7/TESPT est plus raide que la référence TESPT (tableau 2).

● **Rhéologie.** Les mesures de viscosité Mooney à 100 °C, varient de 71 pour la référence (6,4 parts de TESPT) à une zone de 80 à 130 se-

lon les proportions relatives du Vultac TB7 et TESPT.

On constate ainsi que la substitution du TSEPT par le Vultac TB7 conduit à une augmentation de la viscosité, due probablement à un effet de mouillage moins important de la silice.

Le formulateur devra prendre cet effet en compte en ajustant sa formule.

● **Rhéométrie.** Les courbes de vulcanisation des mélanges contenant du TB7 présentent un module « grim pant » (*marching modulus*) contrairement au mélange témoin avec le TESPT seul (figure 2). Ceci est à prendre en compte pour la détermination du temps de vulcanisation (tV) des pièces.

En particulier avec ces mesures effectuées sur un ODR, on obtient des deltas MH-ML plus élevés avec le système Vultac TB7 / TESPT qu'avec le silane seul, et des t90 calculés qui sont doublés par rapport au silane seul : on passe de 14 min à 25/30 min.

C'est pour cela que nous examinerons essentiellement la vitesse de vulcanisation (pente maximum de la courbe) et le delta MH-ML pour tirer des conclusions.

● **Couple vs ratio TB7 & TESPT.** Le remplacement d'une partie du TESPT par le Vultac TB7 conduit à une vitesse de vulcanisation plus faible. L'augmentation de la teneur en Vultac TB7 à teneur fixe en TESPT l'accroît légèrement (tableau 3).

Tableau 2 - Propriétés mécaniques sur mélange non vulcanisé :

TB7 pce	TESPT pce	Temps de ramollissement thermique min	Couple couple MH-ML MPa	Allongement à l'état %	Allongement à la rupture %
0	6,4	4	0,25	181	388
3	2	4	0,318	268	519
4	2	4	0,366	259	541
4	2	1,5	0,291	243	456

Tableau 3 - Couple vs ratio TB7 & TESPT

TB7 pce	TESPT pce	Temps de ramollissement thermique min	Couple couple MH-ML MPa	Allongement à l'état %	Allongement à la rupture %
0	6,4	14	0,32	53,8	
3	1	31	0,19	62,4	
4	1	28	0,21	69,1	
5	1	27	0,22	72,6	
3	2	27	0,23	71,3	
4	2	26	0,25	76,6	
5	2	26	0,25	75,2	
3	3	25	0,26	73,0	
4	3	27	0,25	71,3	
5	3	26	0,27	75,7	

Tableau 4 - Valeurs obtenues à 10 Hz

TB7 pce	TESPT pce	Temps de ramollissement thermique min	Couple couple MH-ML MPa	Allongement à l'état %	Allongement à la rupture %
0	6,4	4	0,029	0,490	0,129
			(0,032)*	(0,529)*	(0,130)*
3	2	4	0,0285	0,593	0,125
4	2	4	0,0239	0,633	0,119
			(0,0290)*	(0,548)*	(0,117)*
4	2	1,5	0,0251	0,591	0,122

La différence de couple (D(MH-ML) augmente avec le % de Vultac TB7 ce qui est logique car celui-ci est un donneur de soufre.

● **Propriétés mécaniques.** Pour éviter des dispersions de caractéristiques dues à des tV issus des calculs rhéométriques, il a été décidé de vulcaniser les plots durant 20 min à 170 °C, ce qui amène les mélanges à des niveaux de vulcanisation comparables.

Les valeurs de résistance à la rupture avec le système de mélange Vultac TB7/TESPT varient de 18 à 19,3 MPa et sont légèrement supé-

rieures à la valeur témoin de 17,1 MPa.

On constate que l'abrasion augmente dans les conditions de l'abrasimètre à tambour dans les deux essais effectués : 156 et 172 mm³ pour le mélange 4 pouces/2 pouces Vultac TB7/TESPT contre 126 et 136 mm³ pour le témoin 6,4 pce de TESPT

● **Propriétés dynamiques.** Nous avons observé la réponse des plots « Goodrich » dans plusieurs types de sollicitations, en particulier en mesurant à 3 fréquences de 1, 10 et 100 Hz et aux températures de - 60,

BEST AVAILABLE COPY

Tableau 5 - Valeurs des différentes propriétés obtenues avec l'agent de couplage référence le TESPT ou le système Atofina, Vultac TB7 / TESPT 4/2

Système pce	DIDC degrés	Viscoélast. Mooney	Couple T90 pente max. $\Delta(MH-ML)$ mm	C300 / 100	Résistance rupture MPa	Perte abrasion mm ²	tgA @ -60 °C	tgA @ 0 °C	tgA @ +60 °C
Référence 6,4 pce TESTP	77	71	14 0.32 53.8	4.9	17.1	136	0.029	0.49	0.129
Notre système 4 pce Vultac TB7 / 2 pce TESPT	80	94	26 0.25 76.6	4.4	18.4	172	0.0239	0.633	0.119

0 et + 60 °C. Les détails de conditionnement de l'éprouvette sont les suivantes : prédéformation statique de 1 % à -60 °C et de 10 % à 0 °C et 60 °C ; amplitude dynamique de 0,1 % à -60 °C et de 1 % à 0 °C et 60 °C.

Le tableau 4 reprend les valeurs obtenues à 10 Hz, qui sont proches des conditions de tests décrits par plusieurs auteurs, et qui correspondent à la sollicitation d'un pneu à 80 km/h. Par rapport au témoin à 6,4 pouces de TESPT, il apparaît que :

- la tgA à -60 °C diminue, ce qui traduit une perte de résistance à l'abrasion.

- la tgA à 0 °C s'accroît significativement, ce qui traduit une meilleure tenue sur sol mouillé, avec un maximum pour le système Vultac TB7 / TESPT 4/2 à 4 minutes.

- la tgA à + 60 °C diminue significativement, signe d'une meilleure restitution énergétique par le matériau, et donc d'une diminution de la résistance au roulement, avec un maximum d'efficacité pour le système Vultac TB7/TESPT 4/2 à 4 minutes.

CE QU'IL FAUT RETENIR

Le tableau 5 rassemble les valeurs des différentes propriétés obtenues avec l'agent de couplage référence le TESPT ou le système Atofina, Vultac TB7/TESPT 4/2.

Nous voyons donc qu'il est possible de substituer partiellement le

TESPT habituellement utilisé pour la réalisation du couplage silice/SBR dans les Bandes de Roulement de pneus tourisme, par un polyphénol sulfuré du type Vultac, en l'occurrence le Vultac TB7 produit par Atofina et distribué par MLPC en Europe.

On obtient alors avec ce mélange dans nos conditions opératoires, une meilleure adhésion sur sol mouillé et une diminution de la résistance au roulement.

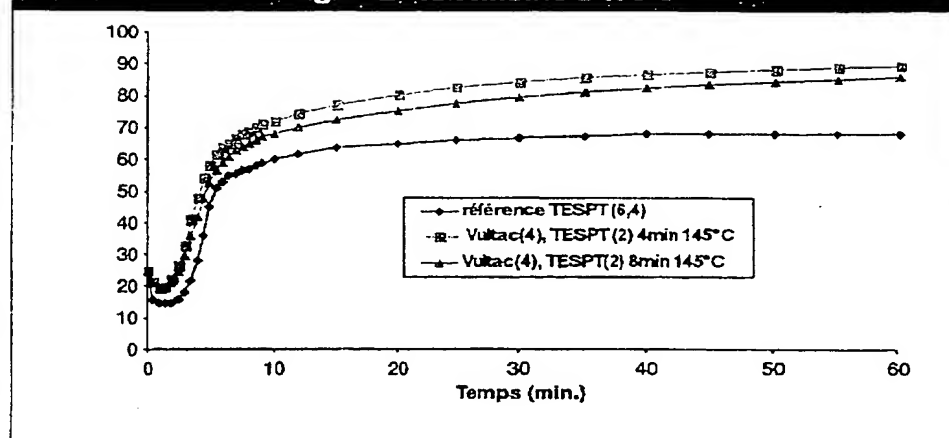
Une demande de brevet a été déposée par Atofina sur cette nouvelle formulation pour pneus verts.

Cette substitution partielle du TSEPT par le Vultac TB7 sous forme de mélange Vultac TB7/TESPT 4/2, permet en outre une réduction substantielle du coût du système de cou-

plage, aux alentours de 30 %, sans autre modification de la formulation témoin.

Enfin, MLPC International est en mesure de présenter à la demande ce système de couplage Vultac TB7/TSEPT, sous forme de prédispersé adapté aux besoins du client. □

Figure 2 - Rhéométrie à 170 °C



Bibliographie

- 1- Brevet Michelin de base EP 0501 227 A1 déposé le 12.02.92
- 2- Brevet Rhodia WO 02/083719 A1 publié le 24/10/02
- 3- Brevet Michelin WO 02/083782 A1 publié le 24/10/02
- 4- Investigations into the silica/silane reaction system ; Udo Goerl and al., Rubber Chemistry and Technology ; vol 70, n° 4, sept 1997 ; pp 608 to 623
- 5- Cochet P., Barriquand L., Bomal Y., 148^e meeting Division caoutchouc (ACS), Cleveland, Communication 74, octobre 1995